

**PHOSPHORUS-REMOVING MATERIAL AND PHOSPHORUS-REMOVING METHOD
USING THE SAME**

Patent number: JP9253627
Publication date: 1997-09-30
Inventor: NISHIBORI YASUSHI; HAZAMA MIKA; MINAMI
AKINORI
Applicant: JAPAN VILENE CO LTD
Classification:
- international: *C02F1/28; C02F1/58; C02F1/28; C02F1/58; (IPC1-7):*
C02F1/28; C02F1/58
- european:
Application number: JP19960092015 19960321
Priority number(s): JP19960092015 19960321

Report a data error here

Abstract of JP9253627

PROBLEM TO BE SOLVED: To heighten the eluting speed of metal ions by adding a first metal fiber and a second metal fiber electrochemically nobler than the first metal fiber in a state that both are mutually brought into contact. **SOLUTION:** Iron ion is eluted from an iron fiber by utilizing an iron fiber and a stainless fiber as a first metal fiber and a second metal fiber, respectively in a mutually contacting state of the iron fiber and the stainless fiber and causing an electrochemical reaction based on a partial battery reaction and the iron ion is reacted with phosphorus components such as phosphoric acid ion to precipitate water insoluble iron phosphate. The precipitated iron phosphate is captured, taken out of water, and thus the phosphorus components are removed from water. Consequently, since the elution speed of the metal ion is high, the phosphorus components can be efficiently removed.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-253627

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/28			C 0 2 F 1/28	P
1/58	Z A B		1/58	Z A B R

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-92015

(22) 出願日 平成8年(1996)3月21日

(71) 出願人 000229542

日本バイリーン株式会社
東京都千代田区外神田2丁目14番5号

(72) 発明者 西堀 寧

茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日
本バイリーン株式会社内

(72) 発明者 間 美香

茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日
本バイリーン株式会社内

(72) 発明者 南 彰則

茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日
本バイリーン株式会社内

(54) 【発明の名称】 リン除去材及びそれを用いたリン除去方法

(57) 【要約】

【課題】 金属イオンの溶出速度を高めることができ、コンパクトで、取扱いの容易なリン除去材を提供すること。

【解決手段】 第1の金属繊維と、第1の金属繊維よりも電気化学的に貴な第2の金属繊維とを接触した状態で含むリン除去材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の金属繊維と、第1の金属繊維よりも電気化学的に貴な第2の金属繊維とを接触した状態で含むことを特徴とするリン除去材。

【請求項2】 繊維が機械的に絡合されていることを特徴とする請求項1に記載のリン除去材。

【請求項3】 第1の金属繊維と第2の金属繊維とが混合されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリン除去材。

【請求項4】 第1の金属繊維からなる層と第2の金属繊維からなる層とが積層されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリン除去材。

【請求項5】 第1の金属繊維が鉄繊維であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のリン除去材。

【請求項6】 第2の金属繊維がステンレス繊維であることを特徴とする請求項5に記載のリン除去材。

【請求項7】 リン成分を含む水に、第1の金属繊維と、第1の金属繊維よりも電気化学的に貴な第2の金属繊維とを含むリン除去材を入れて、第1の金属繊維から金属イオンを溶出させることにより、不溶性のリン-金属化合物を形成させてリン成分を含む水からリンを除去する方法。

【請求項8】 第1の金属繊維からの金属イオンの溶出を水を曝気しながら行うことを特徴とする請求項7に記載のリン除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、河川、湖沼、海、生活排水、工業排水などに含まれる富栄養化の原因のひとつであるリン成分を除去するためのリン除去材に関し、とくに金属イオンを生成することにより、リン成分を不溶性のリン-金属化合物として析出させて除去するリン除去材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、鉄板をリン成分を含む被処理水に浸漬することにより、鉄板表面の電気化学的鉄腐食作用で鉄イオンを溶出させて、リン成分、とくにリン酸イオンを鉄イオンとの反応によって不溶性リン酸鉄塩として析出させ、これを被処理水から取り除くことによってリンを除去する方法が知られている。しかし、この方法では鉄イオンの溶出量が少なく、また溶出速度も遅いため、リン濃度の高い水域や、リン濃度が変動する水域では十分にリンが除去できなかった。

【0003】また、浸漬した鉄板を荷電して鉄イオンの溶出量を増加させる方法も提案されているが、この方法では通電が必要となるため、ランニングコストが高く、運転管理も面倒であった。

【0004】このため、本発明者らは、銅線で接続した鉄板と銅板を被処理水に浸漬し、電池反応を利用して、

鉄板からの鉄イオンの溶出速度を増加させることを試みた。この方法では、鉄板のみを浸漬した場合と比べれば溶出速度は上がったが、まだ十分とは言えなかった。また、鉄板や銅板を交互に配置し、かつ銅線で結線しなければならないため、装置が大掛かりになる上に、配置に手間がかかるという問題もあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような従来技術の欠点を解消するべくなされたものであり、金属イオンの溶出速度を高めることができ、コンパクトで、取扱いの容易なリン除去材を提供すること、及びそのリン除去材を用いてリンを簡便に効率よく除去する方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、本発明の第1の金属繊維と、第1の金属繊維よりも電気化学的に貴な第2の金属繊維とを含むことを特徴とするリン除去材によって達成される。

【0007】また、本発明は、リン成分を含む水に、第1の金属繊維と、第1の金属繊維よりも電気化学的に貴な第2の金属繊維とを含むリン除去材を入れて、第1の金属繊維から金属イオンを溶出させることにより、不溶性のリン-金属化合物を形成させてリン成分を含む水からリンを除去する方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のリン除去材は、第1の金属繊維と、第1の金属繊維よりも電気化学的に貴な第2の金属繊維とを接触した状態で含むので、リン成分を含む水に入れると、局部電池反応のような電気化学的反応により大きな表面積を持つ第1の金属繊維から金属イオンが溶出するため、金属イオンの溶出速度を大きくすることができる。溶出した金属イオンは被処理水中に含まれるリン酸イオンなどのリン成分と反応することにより、不溶性のリン酸金属塩などのリン-金属化合物を形成して析出するため、溶出速度が増すことによってリンの除去能力が向上する。また、本発明のリン除去材は金属繊維を用いるものであるため、コンパクトに形成でき、取扱い性が容易である。

【0009】本発明に用いる第1の金属繊維と第2の金属繊維には、電気化学的に見て相対的に差のある金属からなる繊維が用いられ、第2の金属繊維が第1の金属繊維よりも電気化学的に貴である金属からなる繊維が使用される。例えば、第1の金属繊維としては、鉄繊維、アルミニウム繊維、亜鉛繊維、マグネシウム繊維などが使用でき、第2の金属繊維としては、これらより電気化学的に貴である、ステンレス繊維、銅繊維、鉛繊維、ニッケル繊維、銀繊維、チタン繊維、白金繊維などが使用できる。なお、各金属繊維を構成する金属は単体であってもよいし、合金であってもよい。また、各第1及び第2の金属繊維は各々1種類の金属繊維を用いてもよいし、

2種類以上の金属繊維を用いてもよい。

【0010】第1の金属繊維と第2の金属繊維の組合せは、電気化学的に見て相対的に差があればとくに限定されないが、できるだけこの差の大きいものを選択することが望ましい。電気化学的な差は、例えば金属繊維を構成する金属の飽和甘こう電極基準電位などから推定できる。ただし、金属の種類や使用状態によっては、酸化被膜を生じることなどにより安定な状態になってイオンの溶出が減るため、必ずしもこの電位差が大きい組合せがリン除去に優れているとは限らない。例えば、第1の金属繊維では、鉄繊維よりもアルミニウム繊維の方が飽和甘こう電極基準電位が低く、第2の金属繊維に同じものを用いれば、アルミニウム繊維との組合せの方がイオンの溶出速度が大きいはずであるが、実際には鉄繊維の方がイオンの溶出速度が大きくなる。

【0011】第1の金属繊維としては、他の電気化学的に卑な金属繊維と比べて酸化被膜を形成しにくく、イオンの溶出速度が大きく、汎用されていて入手しやすいことから、鉄繊維、とくにスチールウールを用いることがとくに望ましい。また、第1の金属繊維に鉄繊維を用いる場合、第2の金属繊維としてはステンレス繊維と組合せると鉄イオンの溶出速度が大きくなり、リン除去能力が向上する。

【0012】また、第1の金属繊維は、繊維径が細いほど装置をコンパクトにできると共に金属イオンの溶出速度が大きくなる傾向があるが、あまり繊維径が細くなりすぎると使用寿命が短くなると共に保形性が低下するため、その繊維径は1~1000 μm 、より好ましくは10~500 μm であるのがよい。

【0013】本発明のリン除去材は第1の金属繊維と第2の金属繊維を含む繊維集合体からなる。繊維集合体としては、フェルト、不織布、織物、編み物、紙などの繊維質シートや、水の出入りが可能な容器中に繊維を詰めたものや、集積した繊維を水透過性の材料で覆ったものなどが使用できる。この内、フェルト、不織布や、水の出入りが可能な容器中に繊維を詰めたものや、集積した繊維を水透過性の材料で覆ったものなどは、繊維が3次元的に分布した構造となり、被処理水との接触面積が増えるので好ましい。とくに、フェルトや不織布は、2次加工により、通水抵抗が小さく、表面積の大きな立体形状に成形できるのでよい。このような立体形状としては、ダンボール形状、ハニカム形状、ブリーツ形状、菊花状断面を有する棒形状などがある。なお、菊花状断面を有する棒形状は、複数枚の不織布を積層したものに、線状の結合部を形成することにより得られ、結合部から放射状に不織布片が伸びる菊花状断面を持つ。

【0014】不織布からなるリン除去材を作製する場合、各金属繊維の結合は、通常の不織布を製造する場合と同様に、機械的格合、接着剤による結合、接着繊維による結合などにより行うことができるが、とくにニード

ルパンチなどによる機械的格合により結合することが望ましい。機械的格合によれば、繊維が格合することにより第1の金属繊維と第2の金属繊維の接触点を増やすことができるため、局部電池反応による第1の金属繊維からの金属イオンの溶出を安定に行わせることができると共に、金属繊維と水との接触を妨げたり、水に溶出したりするおそれのある接着剤などを用いずに強度のある不織布が得られるため、安全で、取扱い性の良いリン除去材を提供できる。

【0015】本発明のリン除去材は、上記の繊維集合体において、第1の金属繊維と第2の金属繊維とが混合された構造となっているか、または第1の金属繊維層と第2の金属繊維層とが積層された構造となっていることが望ましい。

【0016】第1の金属繊維と第2の金属繊維が混合された構造となっている場合には、第1の金属繊維と第2の金属繊維は繊維集合体のどの部位においても接触しており、2種の金属繊維の間で電気化学的反応が生じて、第1の金属繊維から金属イオンが溶出する。このため、厚みを厚くしても十分なリン除去能力を発揮する。ただし、このように作用させるためには、第2の金属繊維が繊維集合体全体に一樣に分布していることが望ましく、第2の金属繊維が比較的多く必要となる。

【0017】一方、第1の金属繊維層と第2の金属繊維層とが積層された構造となっている場合には、主として各層の界面付近で、2種の金属繊維の間で電気化学的反応が生じて、第1の金属繊維から金属イオンが溶出する。このため、溶出しない第2の金属繊維層は薄い層でも十分に機能を発揮するので、第2の金属繊維の量を少なくできる。ただし、第1の金属繊維層の厚みがあまり厚いと、電気化学的反応による第1の金属繊維からの金属イオンの溶出は期待できなくなる。

【0018】リン除去材に含まれる第1の金属繊維と第2の金属繊維の重量割合は、繊維集合体の種類や、繊維径、繊維の配置によっても異なるが、大体、1:1~1:0.2の範囲にあることが望ましく、これより第1の金属繊維の割合が少ないと溶出する金属イオンの量が不足すると共に、短期間で第1の金属繊維が消費されてしまつて使用寿命が短くなり、これより第2の金属繊維の割合が少なくなると、第2の金属繊維と接触できない第1の金属繊維の割合が増え、電気化学的反応による金属イオンの溶出が減り、リン除去材からの金属イオンの溶出速度が低下する。とくに、好ましい第1の金属繊維と第2の金属繊維との重量割合は1:1~1:0.5である。

【0019】本発明においては、上記本発明のリン除去材をリン成分を含む水に入れて、第1の金属繊維から金属イオンを溶出させることにより、不溶性のリン-金属化合物を形成させてリン成分を含む水からリンを除去する。例えば、第1の金属繊維として鉄繊維を、第2の金

属繊維としてステンレス繊維を用いたリン除去材の場合には、鉄繊維とステンレス繊維が接触していれば、局部電池反応による電気化学的反応によって鉄繊維から鉄イオンが溶出し、この鉄イオンがリン酸イオンなどのリン成分と反応して水不溶性のリン酸鉄塩となって析出する。この析出したリン酸鉄塩を捕集して水中から取り出せば、水からリン成分を除去することができる。

【0020】なお、本発明のリン除去材はリン成分を含む河川、湖沼、海、排水路などに直接設置してリンの除去を行ってもよいが、これらから水を取り出した処理用の水路や処理水槽などに設置してリンを除去してもよい。

【0021】また、リン除去を促進するために、リン除去材を配置する場所またはその近傍で曝気を行ってもよい。曝気を行って溶存酸素量を調節することによって第1の金属繊維からの金属イオンの溶出速度を大きくすることができる。

【0022】また、被処理水中に塩化ナトリウム、塩化アンモニウムなどの電解質を添加して電気伝導度を高めることによって、第1の金属繊維の金属イオンの溶出速度を高めることができる。

【0023】

【実施例】

実施例1

繊維径10 μ mのスチールウールと、繊維径10 μ mのステンレスウールとを重量比1:1の割合で混合した繊維ウェブをニードルパンチ機により絡合して、面密度1kg/m²、厚さ20mmのニードルパンチ不織布からなるリン除去材を作製した。塩化ナトリウム0.8g/lを含む水道水からなる試験水2l中にリン除去材40gを入れ、曝気により溶存酸素濃度を8mg/lに調整しながら2時間攪拌した後、リン除去材を試験水中から取り出して、試験水中の鉄イオン濃度を測定し、鉄1g当たりの鉄イオンの溶出速度を求めて表1に示した。また、塩化ナトリウム0.8g/lとリン酸二水素カリウム4.4mg/lを含む水道水からなるリン濃度(PO₄⁻³-P)1mg/lに調整した試験水3l中にリン除去材40gを入れ、曝気により溶存酸素濃度を8mg/lに調整しながら50分間攪拌した後、リン除去材を試験水中から取り出して、試験水中のリン(PO₄⁻³-P)濃度を測定し、表1に示した。

【0024】実施例2

繊維径100 μ mのスチールウールと、繊維径100 μ mのステンレスウールとを重量比1:1の割合で混合した繊維ウェブをニードルパンチ機により絡合して、面密度1kg/m²、厚さ20mmのニードルパンチ不織布からなるリン除去材を作製した。このリン除去材の鉄イオンの溶出速度とリン除去材で処理した後の試験水のリン(PO₄⁻³-P)濃度を、実施例1と同様にして求め、結果を表1に示した。

【0025】実施例3

繊維径500 μ mのスチールウールと、繊維径500 μ mのステンレスウールとを重量比1:1の割合で混合した繊維ウェブをニードルパンチ機により絡合して、面密度1kg/m²、厚さ20mmのニードルパンチ不織布からなるリン除去材を作製した。このリン除去材の鉄イオンの溶出速度とリン除去材で処理した後の試験水のリン(PO₄⁻³-P)濃度を、実施例1と同様にして求め、結果を表1に示した。

【0026】実施例4

繊維径10 μ mのスチールウールと、繊維径10 μ mのステンレスウールとを重量比2:1の割合で混合した繊維ウェブをニードルパンチ機により絡合して、面密度1kg/m²、厚さ20mmのニードルパンチ不織布からなるリン除去材を作製した。このリン除去材の鉄イオンの溶出速度とリン除去材で処理した後の試験水のリン(PO₄⁻³-P)濃度を、実施例1と同様にして求め、結果を表1に示した。

【0027】実施例5

繊維径10 μ mのスチールウールからなる繊維ウェブと、繊維径10 μ mのステンレスウールからなる繊維ウェブとを重量比が1:1となるように積層し、面密度1kg/m²、厚さ20mmの積層不織布からなるリン除去材を作製した。このリン除去材の鉄イオンの溶出速度とリン除去材で処理した後の試験水のリン(PO₄⁻³-P)濃度を、実施例1と同様にして求め、結果を表1に示した。

【0028】比較例1

縦5cm×横5cm×厚さ0.2cmの鉄板(重さ40g)3枚を、実施例1のリン除去材の代りに用いたこと以外は、実施例1と同様にして鉄イオンの溶出速度と鉄板で処理した後の試験水のリン(PO₄⁻³-P)濃度を、結果を表1に示した。

【0029】比較例2

縦5cm×横5cm×厚さ0.2cmの鉄板(重さ40g)と縦5cm×横5cm×厚さ0.2cmのステンレス板(重さ40g)各3枚を交互に4cm間隔で並べ、各板を銅線で連結したものを、実施例1のリン除去材の代りに用いたこと以外は、実施例1と同様にして鉄イオンの溶出速度と鉄板とステンレス板で処理した後の試験水のリン(PO₄⁻³-P)濃度を求め、結果を表1に示した。

【0030】比較例3

繊維径500 μ mのスチールウールからなる繊維ウェブをニードルパンチ機により絡合して、面密度1kg/m²、厚さ20mmのニードルパンチ不織布からなるリン除去材を得た。このリン除去材の鉄イオンの溶出速度とリン除去材で処理した後の試験水のリン(PO₄⁻³-P)濃度を、実施例1と同様にして求め、結果を表1に示した。

【0031】

* * 【表1】

	溶出速度 (mg/g·hr)	処理後のリン濃度 (mg/l)
実施例 1	33	0.01
実施例 2	3.5	0.02
実施例 3	0.7	0.27
実施例 4	27	0.01
実施例 5	30	0.01
比較例 1	0.023	0.98
比較例 2	0.058	0.93
比較例 3	0.2	0.60

【0032】実施例6

初期リン濃度 ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$) 1.5 mg/l の生活排水が流れる排水路に、実施例1のリン除去材 480 g (9.6 l) を充填したプラスチック容器を、排水路の上流側の生活排水がプラスチック容器の流入口から流入し、排水路の下流側へプラスチック容器の流出口から流出するように設置した。プラスチック容器内の生活排水を曝気により溶存酸素濃度を 8 mg/l に調整しながら、排水を2分間リン除去材と接触するように流量 4.8 l/分 で流した。リン除去材を通過した生活排水を取り出して、リン ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$) 濃度を測定したところ

0.1 mg/l に低下していた。また、リン除去材を通過した生活排水の鉄のイオン濃度を測定して鉄の溶出速度を求めたところ $12 \text{ mg/g} \cdot \text{hr}$ であった。

【0033】

【発明の効果】本発明のリン除去材は、金属イオンの溶出速度が大きいためリンの除去能力が高く、しかもコンバクトに形成でき、取扱い性が容易である。このため、リン成分を含む河川、湖沼、海、排水路などの水に作業性よく設置することができると共に、効率よくリン成分を除去できる。